

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-227658

(43)Date of publication of application : 15.08.2000 8/15/00

(51)Int.Cl. G03F 7/039
H01L 21/027

(21)Application number : 11-028895 (71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD

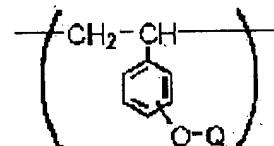
(22)Date of filing : 05.02.1999 (72)Inventor : KAMIYA YASUNORI
KAMABUCHI AKIRA

(54) CHEMICALLY SENSITIZED POSITIVE RESIST COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide the chemically sensitized positive resist composition superior in various resist performances, especially further, improved in resolution and exposure latitude.

SOLUTION: This resist composition comprises a resin having polymerization units derived from a hydroxystyrene monomer, those derived from a 3-hydroxy-1-adamantyl methacrylate monomer, and those derived from a monomer having a group instable to acids, and the above resin being insoluble or hardly soluble in alkali but after the above acid-instable groups are decomposed by acids, being solubilized into alkali, and the above composition contains an acid generator. The above polymerization units derived from a monomer having a group instable to acids is represented by formula V in which Q is the acid-instable group, such as 1-alkoxyalkoxyl group.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of
rejection]

[Kind of final disposal of application other than
the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the resist constituent suitable for the lithography which acts according to far ultraviolet rays (an excimer laser etc. is included), an electron ray, an X-ray, or the radiation of a high energy like synchrotron orbital radiation.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, submicron pattern formation is required with high integration of an integrated circuit. Especially, it is krypton fluoride (KrF). Argon [or] fluoride (ArF) The lithography using the excimer laser of a shell attracts attention from enabling manufacture of 64M DRAM or 1G DRAM. As a resist suitable for this excimer laser lithography process, the so-called chemistry amplification type resist using the acid catalyst and the chemistry amplification effect is being adopted. The acid generated from the acid generator in the irradiation section of radiation diffuses a chemistry amplification type resist with subsequent heat treatment (it may abbreviate to PEB below post exposure bake:), and it changes the solubility over the alkali developer of the irradiation section by the reaction which makes the acid a catalyst, and gives the pattern of a positive type or a negative mold by this.

[0003] It is the resin of the poly (hydroxy styrene) system, and the resin protected by the basis which **** a part of the phenolic hydroxyl group by operation of an acid is used for a chemistry amplification type positive resist, especially the positive resist for KrF excimer laser lithography in many cases combining an acid generator. Although the thing of the structure which a what forms acetal type combination between oxygen atoms of the phenolic hydroxyl group origin, for example, tetrahydro-2-pyranyl, and tetrahydro-2-furil, or 1-ethoxy ethyl combines with an oxygen atom attracted attention from viewpoints, such as resolution and sensitivity, as a basis which **** by operation of such an acid, even if it used this resin, the limitation was in resolution.

[0004] Moreover, in the pattern formation by photo lithography, generally, the completion size of a resist pattern also tends to sway in connection with the deflection of light exposure, and the degree of exposure margin (it is also called an exposure margin) is small. Thus, there was a limitation in resolution, sensitivity, the degree of exposure margin, etc. in the resist composition known from the former. Furthermore, since dry etching which used as the mask the resist pattern formed of photo lithography is carried out to manufacture of an integrated circuit, thermal resistance and dry etching resistance are also required of the resist used there.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention is excellent in many performances, such as sensitivity, resolution, thermal resistance, a remaining rate of membrane, application nature, the degree of exposure margin, and dry etching resistance, and is to offer the chemistry amplification type positive-resist constituent with which resolution and the degree of exposure margin were improved especially further.

[0006] As a result of inquiring wholeheartedly that this purpose should be attained, as a resinous

principle of a chemistry amplification type positive resist, by using the copolymer of a hydroxy styrene / methacrylic-acid 3-hydroxy-1-adamanthyl system, this invention persons found out that the outstanding performance was obtained, and completed this invention.

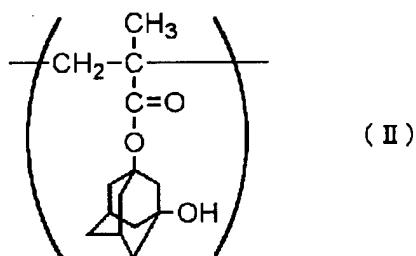
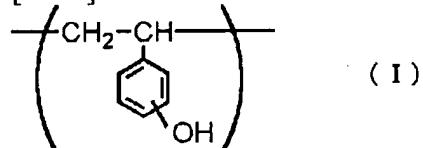
[0007]

[Means for Solving the Problem] That is, this invention has the polymerization unit which has an unstable basis in the polymerization unit of hydroxy styrene, the polymerization unit of methacrylic-acid 3-hydroxy-1-adamanthyl, and an acid, and although it is insoluble or refractory to alkali in itself, after an unstable basis **** by operation of an acid in the above-mentioned acid, the chemistry amplification type positive-resist constituent which contains to alkali the resin which becomes meltable, and an acid generator is offered.

[0008]

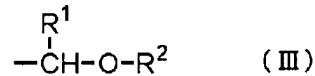
[Embodiments of the Invention] By itself, to alkali, although it is insolubility or poor solubility, the resinous principle which serves as a subject in the resist constituent of this invention causes a chemical change by operation of an acid, serves as alkali fusibility, and it has it indispensable [the polymerization unit of hydroxy styrene and the polymerization unit of methacrylic-acid 3-hydroxy-1-adamanthyl] two kinds. The double bond of a styrene portion and the double bond of a methacrylic-acid portion open, are formed, and, specifically, these polymerization units can be respectively expressed with the following formula (I) and (II).

[0009]



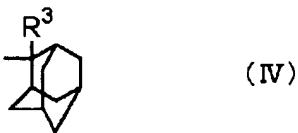
[0010] In the hydroxy styrene unit shown by the formula (I), although especially the physical relationship of a hydroxyl group and a vinyl group is not limited, it is common that it is p-hydroxy styrene.

[0011] Moreover, in itself, since a chemical change is caused by operation of an acid although it is insolubility or poor solubility, and it becomes alkali fusibility to alkali, this resin has the polymerization unit which has an unstable basis in an acid. Usually, a basis unstable in an acid is the form where alkali fusibility machines, such as a hydroxyl group and a carboxyl group, were protected, and is introduced into the resin. They are specifically tert-butyl, tert-butoxycarbonyl, and the following formula as a basis unstable in such an acid for protecting an alkali fusibility machine. (III) [0012]



[0013] They are the basis of an acetal system shown by (R1 expresses the alkyl of carbon numbers 1-4 among a formula, the alkyl of carbon numbers 1-6 or the cycloalkyl of carbon numbers 5-7 is expressed, or R1 and R2 become together, and R2 forms a trimethylene chain or a tetramethylene chain), and the following formula (IV).

[0014]



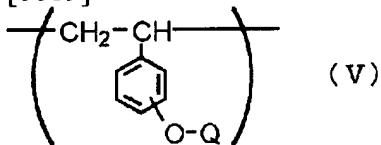
[0015] The 2-alkyl-2-adamanthyl shown by (R3 expresses the alkyl of carbon numbers 1-4 among a formula) is mentioned. These bases will replace by the hydrogen of a hydroxyl group, or the hydrogen of a carboxyl group.

[0016] Formula (III) A tetrahydro-2-furil, tetrahydro-2-pyranyl, 1-ethoxy ethyl, 1-isopropoxy ethyl, 1-iso butoxy ethyl, a 1-ethoxy propyl, 1-ethoxy-2-methylpropyl, 1-cyclohexyloxy ethyl, etc. are included by the thing suitable as a basis of an acetal system shown, and 1-ethoxy ethyl, 1-iso butoxy ethyl, 1-isopropoxy ethyl, a 1-ethoxy propyl, etc. are desirable especially to it. Moreover, 2-methyl-2-adamanthyl, 2-ethyl-2-adamanthyl, etc. are included by the thing suitable as 2-alkyl-2-adamanthyl shown by the formula (IV).

[0017] tert-butoxycarbonyl is usually replaced by the hydroxyl group among each above-mentioned basis unstable in an acid, and the 2-alkyl-2-adamanthyl shown by the formula (IV) is usually replaced by the carboxyl group. Other tert-butyl and formulas (III) The basis of an acetal system shown can be replaced by both the hydroxyl group and the carboxyl group.

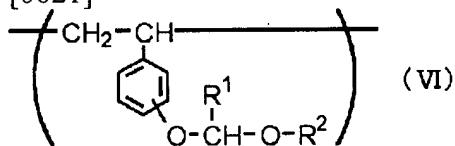
[0018] In the case of the resist for KrF excimer laser exposure, as stated also in advance, as for a basis unstable in an acid, it is common to have the form where the hydroxyl group of a hydroxy styrene unit was protected. Then, the unit which the acid unstable machine combined with the hydroxyl group of such a hydroxy styrene unit can be expressed with the following formula (V).

[0019]



[0020] Q expresses an unstable basis to an acid among a formula. Specifically, they are tert-butyl, tert-butoxycarbonyl, and the aforementioned formula (III) as Q in this formula. Although the basis of an acetal system shown is mentioned, it is the aforementioned formula (III) especially. The basis of an acetal system shown is desirable. This desirable mode can be expressed with the following formula (VI) as a polymerization unit.

[0021]



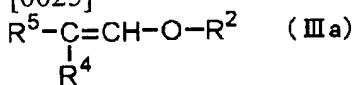
[0022] The inside of a formula, and R1 And R2 It is a formula (III) previously. It is as having given the definition. As a thing desirable especially, it is a formula (III). Or R1 in a formula (VI) It is the alkyl of carbon numbers 1-4, and is R2. The case where they are the alkyl of carbon numbers 1-6 or cycloalkyl of carbon numbers 5-7 is mentioned.

[0023] The resin which has the polymerization unit which has an unstable basis in the polymerization unit of hydroxy styrene, the polymerization unit of methacrylic-acid 3-hydroxy-1-adamanthyl, and the acid like the above can be manufactured as follows, for example. First, a basis unstable in an acid is tert-butyl, and when it replaces by the hydroxyl group of hydroxy styrene, after carrying out copolymerization of tert-butoxy styrene and the methacrylic-acid 3-hydroxy-1-adamanthyl by the conventional method, it can manufacture by understanding an added water part moderately and changing some tert-butoxy machines into a hydroxyl group. Moreover, a basis unstable in an acid is tert-butoxycarbonyl, and when it replaces by the hydroxyl group of hydroxy styrene, it can manufacture by

making 2 carbonic-acid G tert-butyl react to the copolymer of hydroxy styrene and methacrylic-acid 3-hydroxy-1-adamanthyl.

[0024] Next, a basis unstable in an acid is the aforementioned formula (III). When it is the basis of an acetal system shown and it replaces by the hydroxyl group of hydroxy styrene, it is the following formula (IIIa) to the copolymer of hydroxy styrene and methacrylic-acid 3-hydroxy-1-adamanthyl.

[0025]



[0026] It can manufacture by making the unsaturation ether compound shown by (it is 0-3 or R5 is hydrogen, R2 and R4 become together and both sum total carbon number forms a trimethylene chain or a tetramethylene chain although R2 is as having given the definition previously among a formula and R4 and R5 express hydrogen or an alkyl independently mutually) react.

[0027] On the other hand, a basis unstable in an acid is tert-butyl and a formula (III). It is the basis of an acetal system shown, 2-alkyl-2-adamanthyl shown by the formula (IV), and when it replaces by the carboxyl group, the unsaturated compound which forms the carboxylate by these bases can usually be manufactured by carrying out copolymerization with hydroxy styrene and methacrylic-acid 3-hydroxy-1-adamanthyl. An unsaturation alicyclic carboxylate like an unsaturation aliphatic-as unsaturated compound which forms carboxylate by unstable basis carboxylate like an acrylic ester or a methacrylic ester, a norbornene carboxylate, a tricyclo decene carboxylate, and a tetracyclo decene carboxylate etc. is mentioned to an acid.

[0028] Copolymerization using hydroxy styrene or tert-butoxy styrene, methacrylic-acid 3-hydroxy-1-adamanthyl, the monomer that has an unstable basis in an acid further by the case, and/or other monomers can be performed according to a conventional method. For example, dissolve a raw material monomer into a suitable solvent, and add a polymerization initiator there, a polymerization is made to start, and the method of making a reaction continuing under heating or cooling can be adopted. Ether like alcohols [like a methanol, ethanol, 2-propanol, and a tert-butanol], benzene, toluene, aromatic-hydrocarbons [like a xylene], tetrahydrofuran, 1, and 4-dioxane as a reaction solvent etc. can be used. Moreover, as a polymerization initiator, 2 and 2'-azobis (isobutyronitrile), a dimethyl 2, an azo compound like 2'-azobis (2-methyl propionate), a benzoyl peroxide, a peroxide like peroxidation tert-butyl, a hydrogen peroxide/ferrous salt, a redox-system initiator like a benzoyl peroxide/dimethylaniline, a butyl lithium, a metal-alkyl ghost like a triethylaluminum, etc. can be used.

[0029] When tert-butoxy styrene is used for a raw material monomer, by dissolving a copolymer in a hydrophilic solvent and heating under acid, the tert-butoxy machine in a copolymer can be understood an added water part, and it can change into a hydroxyl group, and can consider as the copolymer of a hydroxy styrene / methacrylic-acid 3-hydroxy-1-adamanthyl system. Moreover, what is necessary is just to perform operation according to the usual protective-group introduction reaction to a hydroxy styrene / methacrylic-acid 3-hydroxy-1-adamanthyl system copolymer, when introducing an unstable basis into an acid. For example, the aforementioned formula (III) It is the aforementioned formula (III) in some hydroxyl groups in a copolymer by dissolving a raw material copolymer in a solvent and making the unsaturation ether compound shown by the aforementioned formula (IIIa) react under existence of an acid catalyst, when introducing the basis of an acetal system shown. It is changeable into the basis of an acetal system shown. The organic acids like the inorganic acids like a hydrochloric acid and a sulfuric acid, p-toluenesulfonic acid, and a camphor sulfonic acid as an acid catalyst in this reaction are used.

[0030] Although it is indispensable to have the polymerization unit which has an unstable basis in the polymerization unit of hydroxy styrene which was explained above, the polymerization unit of methacrylic-acid 3-hydroxy-1-adamanthyl, and an acid as for the resinous principle which constitutes the positive-resist constituent of this invention, it may include each polymerization unit, such as other polymerization units, for example, styrene, acrylonitrile, methyl methacrylate, and methyl acrylate. Furthermore, in order to raise transparency, it may be hydrogenated partially or the alkyl group, the alkoxy group, etc. may be introduced into the phenol nucleus in the range meltable to alkali. However,

the polymerization unit of hydroxy styrene and the polymerization unit of methacrylic-acid 3-hydroxy-1-adamanthyl are the sum totals, and it is advantageous to occupy more than 50 mol % among the whole resin. the rate of both the polymerization unit -- the mole ratio of a hydroxy styrene unit:methacrylic-acid 3-hydroxy-1-adamanthyl unit -- it is -- usually -- the range of 99:1-80:20 -- it is the range of 95:5-85:15 preferably Moreover, the polymerization unit which has an unstable basis in an acid is usually less than [50 mol %], and are more than 10 mol % and less than [45 mol %] preferably.

[0031] In addition, when the compound for introducing an acid unstable machine into the copolymer of hydroxy styrene / methacrylic-acid 3-hydroxy-1-adamanthyl, for example, the unsaturation ether compound shown by 2 carbonic-acid G tert-butyl or the aforementioned formula (IIIa), is made to react, with the hydroxyl group of a hydroxy styrene unit, a protective group is introduced also into the hydroxyl group of a methacrylic-acid 3-hydroxy-1-adamanthyl unit, and it gets. When the unit from which the hydroxyl group of such methacrylic-acid 3-hydroxy-1-adamanthyl was protected by the acid by the unstable basis exists, it is rational to also include it in the polymerization unit which has an unstable basis in an acid, and to think.

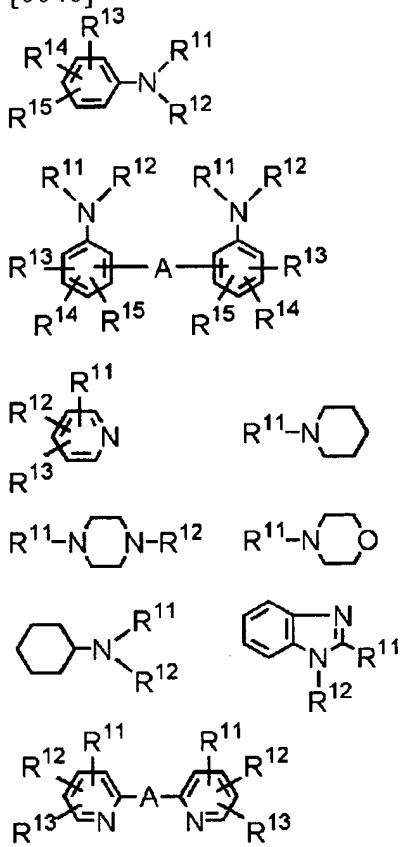
[0032] next, the acid generator which is another component of a positive-resist constituent -- the matter itself -- or by making radiation, such as light and an electron ray, act on the resist constituent containing the matter, the matter decomposes and an acid is generated The acid generated from an acid generator acts on the aforementioned resin, and an unstable basis is made ****(ed) in the acid which exists in the resin. For example, an onium salt compound, the organic halogenated compound of s-triazine system, a sulfone compound, a sulfonate compound, etc. are included by such acid generator. Specifically, the following compounds can be mentioned.

[0033] Diphenyliodonium Trifluoromethane sulfonate, 4-methoxyphenyl phenyliodonium Hexafluoroantimonate, 4-methoxyphenyl phenyliodonium Trifluoromethane sulfonate, Screw (4-tert-buthylphenyl) iodonium Tetrafluoroborate, Screw (4-tert-buthylphenyl) iodonium Hexafluorophosphate, Screw (4-tert-buthylphenyl) iodonium Hexafluoroantimonate, screw (4-tert-buthylphenyl) iodonium trifluoromethane sulfonate, [0034] Triphenylsulfonium Hexafluorophosphate, triphenylsulfonium Hexafluoroantimonate, Triphenylsulfonium Trifluoromethane sulfonate, 4-methylphenyl diphenyl sulfonium Perfluoro butane sulfonate, 4-methylphenyl diphenyl sulfonium Perfluoro OKUTANN sulfonate, 4-methoxyphenyl diphenyl sulfonium Hexafluoroantimonate, 4-methoxyphenyl diphenyl sulfonium Trifluoromethane sulfonate, p-tolyl diphenyl sulfonium Trifluoromethane sulfonate, 2, 4, 6-trimethyl phenyl diphenyl sulfonium Trifluoromethane sulfonate, 4-tert-buthylphenyl diphenyl sulfonium Trifluoromethane sulfonate, 4-phenylthiophenyl diphenyl sulfonium Hexafluorophosphate, 4-phenylthiophenyl diphenyl sulfonium Hexafluoroantimonate, 1-(2-naphtoymethyl)thiolanium Hexafluoroantimonate, 1-(2-naphtoymethyl)thiolanium Trifluoromethane sulfonate, 4-hydroxy-1-naphthyl dimethyl sulfonium Hexafluoroantimonate, 4-hydroxy-1-naphthyl dimethyl sulfonium Trifluoromethane sulfonate, [0035] The 2-methyl-4, 6-screw (TORIKURORO methyl)-1,3,5-triazine, 2, 4, 6-tris (TORIKURORO methyl)-1,3,5-triazine, The 2-phenyl-4, 6-screw (TORIKURORO methyl)-1,3,5-triazine, 2-(4-chlorophenyl)-4, 6-screw (TORIKURORO methyl)-1,3,5-triazine, 2-(4-methoxyphenyl)-4, 6-screw (TORIKURORO methyl)-1,3,5-triazine, 2-(4-methoxy-1-naphthyl)-4, 6-screw (TORIKURORO methyl)-1,3,5-triazine, 2-([BENZO d] [1, 3] dioxolane-5-IRU)-4, 6-screw (TORIKURORO methyl)-1,3,5-triazine, 2-(4-methoxy styryl)-4, 6-screw (TORIKURORO methyl)-1,3,5-triazine, 2-(3, 4, 5-trimethoxy styryl)-4, 6-screw (TORIKURORO methyl)-1,3,5-triazine, 2-(2, 4-dimethoxy styryl)-4, 6-screw (TORIKURORO methyl)-1,3,5-triazine, 2-(2-methoxy styryl)-4, 6-screw (TORIKURORO methyl)-1,3,5-triazine, 2-(4-butoxy styryl)-4, 6-screw (TORIKURORO methyl)-1,3,5-triazine, [0036] 1-benzoyl-1-phenylmethyl P-toluene sulfonate (common-name benzoin tosylate), 2-benzoyl-2-hydroxy-2-phenylethyl P-toluene sulfonate (common-name alpha-methylol benzoin tosylate), 1 and 2, 3-benzene Trier Tris methanesulfonate, 2, 6-dinitro benzyl P-toluene sulfonate, 2-nitrobenzyl P-toluene sulfonate, 4-nitrobenzyl P-toluene sulfonate [0037] Diphenyl Disulfon, G p-tolyl Disulfon, a screw (phenyl sulfonyl) diazomethane, a screw (4-chlorophenyl sulfonyl) diazomethane, a screw (p-tolyl sulfonyl)

diazomethane, a screw (4-tert-butylphenyl sulfonyl) diazomethane, a screw (2, 4-xylyl sulfonyl) diazomethane, a screw (cyclohexyl sulfonyl) diazomethane, diazomethane (phenyl (benzoyl) sulfonyl), [0038] N-(phenylsulfonyloxy)succinimide, N-(trifluoromethyl sulfonyloxy)succinimide, N-(trifluoromethyl sulfonyloxy)phtalimide, N-(trifluoromethyl sulfonyloxy)-5-norbornene -2, 3-dicarboxyimide, N-(trifluoromethyl sulfonyloxy)naphthalimide, N-(10-camphor sulfonyloxy)NAFUTARU imide, etc.

[0039] Moreover, it is known that the performance degradation by deactivation of the acid generally accompanied by the organic-base compound every length after exposure by adding as a quencher in a chemistry amplification type positive resist will be improvable, and it is desirable also in this invention to blend an organic-base compound, especially a nitrogen-containing basic organic compound as a quencher. The amines shown by each following formula as a concrete example of such a nitrogen-containing basic organic compound can be mentioned.

[0040]



[0041] R11, R12, R13, R14, and R15 express mutually the alkyl which may be independently replaced with hydrogen and a hydroxyl group, cycloalkyl, an aryl, or ARUKOKISHI among a formula, and A expresses an alkylene, a carbonyl, or IMINO. It can be the alkyl and alkoxy ** which are expressed with R11-R15, and about one to six carbon number here, and cycloalkyl can be about five to ten carbon number, and an aryl can be about six to ten carbon number. Moreover, the alkylene expressed with A can be about one to six carbon number, and may branch also by the straight chain. Moreover, Japanese Patent Application No. concerning application of these people's point 9-208864 Also let the hindered amine compound which was indicated in the number and which has a hindered piperidine skeleton be a quencher.

[0042] It is desirable that the resist constituent of this invention contains a resinous principle, and contains an acid generator in 0.1 - 20% of the weight of the range 80 to 99.8% of the weight on the basis of the amount of total solids in it. When making the nitrogen-containing basic organic compound as a quencher contain, similarly it is desirable to use in 10 or less % of the weight of the range on the basis of

the amount of total solids in a resist constituent. This constituent can also carry out little content of various kinds of additives, such as a sensitizer, a dissolution retardant, other resins, a surfactant, a stabilizer, and a color, again if needed.

[0043] Usually, this resist constituent is used as resist liquid where each above-mentioned component is dissolved in a solvent, and it is applied by the conventional method by methods, such as spin coating, on bases, such as a silicon wafer. The solvent used here dissolves each component, has a suitable rate of drying, and after a solvent evaporates, it can usually be used in this field that what is necessary is just what gives a uniform and smooth paint film. For example, the ester like the glycol ether ester like ethylcellosolve acetate, methyl-cellosolve acetate, and propylene-glycol-monomethyl-ether acetate, an ethyl lactate, butyl acetate, amyl acetate, and pyruvic-acid ethyl, an acetone, a methyl isobutyl ketone, 2-heptanone and the ketones like a cyclohexanone, the cyclic ester like gamma-butyrolactone, alcohols like a 3-methoxy-1-butanol, etc. are mentioned. These solvents are independent, respectively, or can be combined two or more sorts and can be used.

[0044] It is applied on a base, and exposure processing for patterning is performed, and after performing heat-treatment (PEB) for subsequently promoting a deprotection machine reaction, negatives are developed by the dried resist film with an alkali developer. Although the alkali developers used here can be various kinds of alkaline solution used in this field, generally the solution of tetramethylammonium hydroxide or trimethylammonium (2-hydroxyethyl) hydroxide (common-name choline) is used in many cases.

[0045]

[Example] Hereafter, although an example explains this invention still more concretely, this invention is not limited at all by these examples. Among an example, % and the section showing a content or the amount used are weight criteria, as long as there is no special mention. Moreover, weight average molecular weight (Mw) and the degree (Mw/Mn) of polydispersed are the values measured by the gel permeation chromatography by using polystyrene as a reference standard.

[0046] synthetic example 1: Manufacture of the partial 1-ethoxy ethylation object of a hydroxy styrene / methacrylic-acid 3-hydroxy-1-adamanthyl copolymer (1) In the 4 mouth flask of 500ml of manufactures of a tert-butoxy cis-CHIREN / methacrylic-acid 3-hydroxy-1-adamanthyl copolymer 4-tert-butoxy styrene 120g (0.68 mols), methacrylic-acid 3-hydroxy-1-adamanthyl 16.74g (0.08 mols), and 2-propanol 273.49g are put in, and it is 75 degrees C under nitrogen atmosphere. It heated. The dimethyl 2 and the solution which dissolved 2'-azobis (2-methyl propionate) 10.45g in 2-propanol 27.35g were prepared separately, and it was dropped at it, having applied it to the monomer solution held at the aforementioned 75 degrees C for 30 minutes. After continuing stirring then for 23 hours, the temperature up was carried out further and it flowed back for 8 hours. The above-mentioned reaction mass was added there, stirring the mixed liquor of a 2,688.2 g methanol and 1,344.1 g ion exchange water, after cooling to a room temperature. After stirring then for 3 hours, it filtered and the white solid-state was obtained. Reduced pressure drying of this was carried out, and 134.6g of copolymers of 4-tert-butoxy styrene and methacrylic-acid 3-hydroxy-1-adamanthyl was obtained.

[0047] (2) To the 4 mouth flask of 1l. of manufactures of a hydroxy styrene / methacrylic-acid 3-hydroxy-1-adamanthyl copolymer, it is the above (1). Obtained 120g [of copolymers of 4-tert-butoxy styrene and methacrylic-acid 3-hydroxy-1-adamanthyl] and 2-propanol 360g was added, it dissolved, and the temperature up was carried out to 75 degrees C. 20.77g of hydrochloric acids and the 2-propanol 20.77g mixed solution were dropped at this solution 36%. After flowing back for 3 hours and hydrolyzing at this temperature succeedingly, it cooled to the room temperature. The solid-state which added this reaction mass to the mixed solution of acetone 120g and 1,200g of ion exchange water, and deposited was separated. This solid-state was dissolved in the 300g acetone, the solid-state which added this solution to 3,600g ion exchange water, and deposited was separated, and operation to separation of the deposit solid-state by the addition to ion exchange water from the dissolution to an acetone was repeated twice [a total of]. In this way, by carrying out reduced pressure drying of the obtained solid-state, 86.7g of copolymers of the 4-hydroxy styrene and methacrylic-acid 3-hydroxy-1-adamanthyl of the form where the tert-butoxy machine in a previous copolymer turned into a hydroxyl group by

hydrolysis was obtained. The weight average molecular weight of this copolymer was 9,800, and the degree of polydispersed was 2.19. Moreover, the rate of a mole ratio of the polymerization unit of the result of 13 C-NMR to 4-hydroxy styrene and the polymerization unit of methacrylic-acid 3-hydroxy-1-adamanthyl was 90.1:9.9.

[0048] (3) To the eggplant type flask of 1l. of partial 1-ethoxy ethylation of a hydroxy styrene / methacrylic-acid 3-hydroxy-1-adamanthyl copolymer, it is the above (2). Obtained 35g [of copolymers of 4-hydroxy styrene and methacrylic-acid 3-hydroxy-1-adamanthyl] (it consists of 0.24 mol [of 4-hydroxy styrene units] and 0.03 mols of methacrylic-acid 3-hydroxy-1-adamanthyl units) and propylene-glycol-monomethyl-ether acetate 720g was put in, and it dissolved On the temperature of 60 degrees C, and the conditions not more than pressure 10Torr, vacuum distillation was carried out and azeotropy dehydration of this solution was carried out until the amount of solutions after distillation was set to 249.03g. Next, after moving this solution to the 500ml 4 mouth flask by which the nitrogen purge was carried out and adding 4mg (0.02mm mol) of p-toluenesulfonic-acid monohydrates, ethyl-vinyl-ether 8.18g (0.11 mols) was dropped, and it was made to react at 25 more degrees C for 3 hours. 60ml of ion exchange water was added and stirred in this reaction solution, and a part for an organic layer was taken out after gentle placement. Furthermore, after repeating stirring and liquid separation which add 60ml of ion exchange water 5 times, vacuum distillation of the organic layer was carried out, and of propylene-glycol-monomethyl-ether acetate, azeotropy was carried out and it dehydrated. The solid-content concentration of the obtained resin solution is 29.7%, and is this resin. When analyzed by 1 H-NMR, the peak equivalent to a 1-ethoxy ethoxy basis was observed clearly, and the rate of the number of 1-ethoxy ethoxy bases to the number of the benzene rings was 40.8%. Therefore, a hydroxyl group [in / the copolymer of 4-hydroxy styrene and methacrylic-acid 3-hydroxy-1-adamanthyl / in this resin] is partially formed into 1-ethoxy ethyl ether. Let this resin be Resin A.

[0049] Synthetic example 2: (3) of the example 1 of manufacture composition of another partial 1-ethoxy ethylation object of a hydroxy styrene / methacrylic-acid 3-hydroxy-1-adamanthyl copolymer Operation. Although repeated, it is made for the amount of solutions after carrying out vacuum distillation of the solution which dissolved the copolymer of 4-hydroxy styrene and methacrylic-acid 3-hydroxy-1-adamanthyl in propylene-glycol-monomethyl-ether acetate to be set to 178.63g. The charge of ethyl vinyl ether was set to 4.27g (0.06 mols). The obtained resin solution is 21.5% of solid-content concentration, and is this resin. When analyzed by 1 H-NMR, the rate of the number of 1-ethoxy ethoxy bases to the number of the benzene rings was 15.0%. Let this resin be Resin B.

[0050] Synthetic example 3: In a 1l. [of manufactures of the partial 1-ethoxy ethylation object of polyhydroxy styrene] eggplant type flask Poly (p-hydroxy styrene) (tradename "VP-15000") 40g (333mm mol as a p-hydroxy styrene unit) by Nippon Soda Co., Ltd. and 47mg (0.25mm mol) of p-toluenesulfonic-acid monohydrates were put in, and it dissolved in propylene-glycol-monomethyl-ether acetate 720g. Vacuum distillation of this solution was carried out on the temperature of 60 degrees C, and the conditions not more than pressure 10Torr, and azeotropy dehydration was carried out. The solution after distillation was 337g. After moving this solution to the 500ml 4 mouth flask by which the nitrogen purge was carried out and dropping ethyl-vinyl-ether 12.0g (166mm mol) there, it was made to react at 25 degrees C for 5 hours. Propylene-glycol-monomethyl-ether acetate 62.3g and methyl-isobutyl-ketone 320g were added to this reaction solution, and 240ml of ion exchange water was added and stirred further. It put after that and a part for an organic layer was taken out. 240ml ion exchange water was again added to this organic layer, and it put after stirring and washed by separating liquids. After performing washing and liquid separation by ion exchange water once again, by taking out and carrying out vacuum distillation of the organic layer, azeotropy of moisture and the methyl isobutyl ketone was carried out of propylene-glycol-monomethyl-ether acetate, and it removed, and considered as the propylene-glycol-monomethyl-ether acetate solution. A poly (p-hydroxy styrene) hydroxyl group is the solution of the resin partially formed into 1-ethoxy ethyl ether, and the obtained liquid is this resin. When analyzed by 1 H-NMR, 40% of the hydroxyl group was formed into 1-ethoxy ethyl ether. Let this resin be Resin C.

[0051] In the example of comparison, Resin C was used using the resin which mixed Resin A and Resin

B to 1:1 in the example 2 at solid-content conversion using Resin A in the example and the example example 1 of comparison. These resins were mixed with the acid generator, the quencher, and the solvent by the following composition, respectively, and it dissolved, it filtered with the filter made of a fluororesin of 0.2 micrometers of apertures further, and resist liquid was prepared.

[0052]

Resin (a part for solid) 10 Section acid generator: Screw (cyclohexyl sulfonyl) diazomethane 0.4 Section ["DAM-301" made from Green Chemistry]

Quencher : Dicyclohexyl monomethylamine 0.015 Section solvent : Propylene-glycol-monomethyl-ether acetate 50 Section ** The amount of solvents contains a part for drag-in from a resin solution.

[0053] The spin coat of each upper resist liquid is carried out to the silicon wafer processed by the hexamethyldisilazane (HMDS), next, it prebaked on the direct hot plate and the resist film with a thickness of 0.72 micrometers was made to form on 90 degrees C and the conditions for 60 seconds. In this way, the KrF excimer stepper ["NSR 2205EX12B" by NIKON CORP., NA=0.55] was used for the wafer in which the resist film was formed, and it exposed through various configurations and the mask of a size. Next, on the hot plate, PEB was performed on 100 degrees C and the conditions for 60 seconds, and paddle development was further performed in tetramethylammonium hydroxide solution 2.38%. The pattern after development was observed with the scanning electron microscope, sensitivity, the degree of exposure margin, and resolution were investigated as follows, and the result was shown in Table 1.

[0054] Film omission sensitivity: It displayed with the minimum light exposure required for the open field of 1mm angle to carry out a film omission. This is set to Eth.

[0055] Effective sensitivity: It displayed with the light exposure from which a 0.25-micrometer line and a space pattern are set to 1:1. It is Eo about this. It carries out.

[0056] The degree of exposure margin: Eo/Eth The value showed. It means giving the pattern size of simultaneously regularity, even if the range from the light exposure in which a resist carries out a film omission to standard light exposure will be large, the poor omission of a resist cannot happen easily and light exposure varies somewhat so that this value is large, therefore excelling in the degree of exposure margin.

[0057] Resolution: It displayed with the lower limit of the line separated with the light exposure of effective sensitivity, and a space pattern.

[0058]

[Table 1]

Example of ----- . No. ** Fat Admiration Degree The degree of exposure margin
 Resolution (mJ/cm²) (micrometer) Eth Eo Eo/Eth ----- Example 1 A 15 41 2.7 0.16
 ** 2 A/B=1 / 1 (weight ratio) 14 292.1 0.20 Example of ----- comparison C 15 29
 1.9 0.22----- . [0059]

[Effect of the Invention] As for the resist constituent which used the resin of the poly (hydroxy styrene / methacrylic-acid 3-hydroxy-1-adamanthyl) system by this invention, the degree of exposure margin and resolution are improved. Moreover, many performances, such as sensitivity, thermal resistance, a remaining rate of membrane, application nature, and dry etching resistance, can also be kept good. Therefore, a detailed resist pattern can be formed with a sufficient precision by using this constituent.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

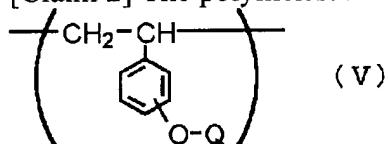
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

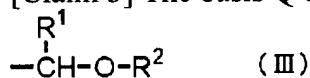
[Claim 1] It is the chemistry amplification type positive-resist constituent characterized by containing to alkali the resin which becomes meltable, and an acid generator after an unstable basis *** by operation of an acid in the above-mentioned acid, although it has the polymerization unit which has an unstable basis in the polymerization unit of hydroxy styrene, the polymerization unit of methacrylic-acid 3-hydroxy-1-adamanthyl, and an acid and is insoluble or refractory to alkali in itself.

[Claim 2] The polymerization unit which has an unstable basis in an acid is a formula (V).



It is the constituent according to claim 1 shown by (Q expresses an unstable basis to an acid among a formula).

[Claim 3] The basis Q unstable in an acid is tert-butyl, tert-butoxycarbonyl, or a formula (III).



It is the constituent according to claim 2 shown by (R1 expresses the alkyl of carbon numbers 1-4 among a formula, the alkyl of carbon numbers 1-6 or the cycloalkyl of carbon numbers 5-7 is expressed, or R1 and R2 become together, and R2 forms a trimethylene chain or a tetramethylene chain).

[Claim 4] The basis Q unstable in an acid is a formula (III). It is shown and is R1 in this formula. It is the alkyl of carbon numbers 1-4, and is R2. Constituent according to claim 3 which is the alkyl of carbon numbers 1-6, or cycloalkyl of carbon numbers 5-7.

[Claim 5] The constituent according to claim 1 to 4 with which the polymerization unit of hydroxy styrene and the polymerization unit of methacrylic-acid 3-hydroxy-1-adamanthyl occupy more than 50 mol % among the whole resin in total.

[Claim 6] The constituent according to claim 1 to 5 with which the polymerization unit of hydroxy styrene and the polymerization unit of methacrylic-acid 3-hydroxy-1-adamanthyl exist by the mole ratio of the range of 99:1-80:20.

[Claim 7] The constituent according to claim 1 to 6 which contains 80 - 99.8 % of the weight, and an acid generator for a resin 0.1 to 20% of the weight on the basis of all the solid quantities in a constituent.

[Claim 8] Furthermore, the constituent according to claim 1 to 7 which contains a nitrogen-containing basic organic compound as a quencher.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-227658

(P2000-227658A)

(43)公開日 平成12年8月15日 (2000.8.15)

8/15/00

(51)Int.Cl.
G 0 3 F 7/039
H 0 1 L 21/027

識別記号
6 0 1

F I
G 0 3 F 7/039
H 0 1 L 21/30

テマコード(参考)
6 0 1 2 H 0 2 5
5 0 2 R

審査請求 未請求 請求項の数8 OL (全9頁)

(21)出願番号 特願平11-28895

(22)出願日 平成11年2月5日 (1999.2.5)

(71)出願人 000002093

住友化学工業株式会社
大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72)発明者 上谷 保則

大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住
友化学工業株式会社内

(72)発明者 釜淵 明

大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住
友化学工業株式会社内

(74)代理人 100093285

弁理士 久保山 隆 (外1名)

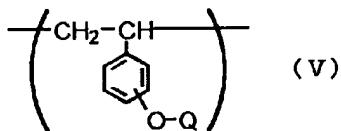
F ターム(参考) 2H025 AAD2 AB16 ACD4 AC05 AC06
AC08 AD03 BE00 BG00 CB14
CB17 CB41 CB52 CC20

(54)【発明の名称】 化学增幅型ポジ型レジスト組成物

(57)【要約】

【課題】 レジスト諸性能に優れ、特に解像度及び露光
余裕度が一層改良された化学增幅型のポジ型レジスト組
成物を提供する。

【解決手段】 ヒドロキシスチレンの重合単位、メタク
リル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位及
び酸に不安定な基を持つ重合単位を有し、それ自身はア
ルカリに不溶又は難溶であるが、上記酸に不安定な基が
酸の作用により解裂した後はアルカリに可溶となる樹
脂、並びに酸発生剤を含有する化学增幅型ポジ型レジス
ト組成物。酸に不安定な基を持つ重合単位は、例えば、
次式 (V)

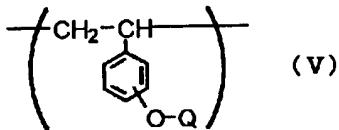


(式中、Qは酸に不安定な基、例えば1-アルコキシア
ルコキシ基を表す)で示されるものであることができ
る。

【特許請求の範囲】

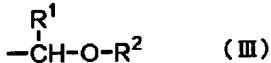
【請求項1】ヒドロキシスチレンの重合単位、メタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位及び酸に不安定な基を持つ重合単位を有し、それ自身はアルカリに不溶又は難溶であるが、上記酸に不安定な基が酸の作用により解裂した後はアルカリに可溶となる樹脂、並びに酸発生剤を含有することを特徴とする化学増幅型ポジ型レジスト組成物。

【請求項2】酸に不安定な基を持つ重合単位が、式(V)



(式中、Qは酸に不安定な基を表す)で示される請求項1記載の組成物。

【請求項3】酸に不安定な基Qが、tert-ブチル、tert-ブロキシカルボニル又は式(III)



(式中、R¹は炭素数1～4のアルキルを表し、R²は炭素数1～6のアルキル若しくは炭素数5～7のシクロアルキルを表すか、又はR¹とR²が一緒になってトリメチレン鎖若しくはテトラメチレン鎖を形成する)で示される請求項2記載の組成物。

【請求項4】酸に不安定な基Qが式(III)で示され、該式中のR¹が炭素数1～4のアルキルであり、R²が炭素数1～6のアルキル又は炭素数5～7のシクロアルキルである請求項3記載の組成物。

【請求項5】ヒドロキシスチレンの重合単位及びメタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位が合計で、樹脂全体のうち50モル%以上を占める請求項1～4のいずれかに記載の組成物。

【請求項6】ヒドロキシスチレンの重合単位とメタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位とが、99:1～80:20の範囲のモル比で存在する請求項1～5のいずれかに記載の組成物。

【請求項7】組成物中の全固型分量を基準に、樹脂を80～99.8重量%及び酸発生剤を0.1～20重量%含有する請求項1～6のいずれかに記載の組成物。

【請求項8】さらに、含塩素基性有機化合物をクエンチャーとして含有する請求項1～7のいずれかに記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、遠紫外線(エキシマレーザー等を含む)、電子線、X線又は放射光のような高エネルギーの放射線によって作用するリソグラフィ

ーなどに適したレジスト組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、集積回路の高集積化に伴い、サブミクロンのパターン形成が要求されるようになってい。特に、フッ化クリプトン(KrF)又はフッ化アルゴン(ArF)からのエキシマレーザーを用いるリソグラフィーは、64M DRAMないし1G DRAMの製造を可能にすることから注目されている。かかるエキシマレーザーリソグラフィープロセスに適したレジストとして、酸触媒及び化学増幅効果を利用した、いわゆる化学増幅型レジストが採用されつつある。化学増幅型レジストは、放射線の照射部で酸発生剤から発生した酸が、その後の熱処理(post exposure bake: 以下、PEBと略すことがある)によって拡散し、その酸を触媒とする反応により、照射部のアルカリ現像液に対する溶解性を変化させるものであり、これによってポジ型又はネガ型のパターンを与える。

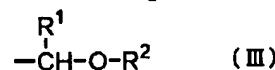
【0003】化学増幅型のポジ型レジスト、特にKrFエキシマレーザーリソグラフィー用のポジ型レジストには、ポリ(ヒドロキシスチレン)系の樹脂であって、そのフェノール性水酸基の一部を酸の作用により解裂する基で保護した樹脂を、酸発生剤と組み合わせて用いることが多い。このような酸の作用により解裂する基として、解像度や感度などの観点から、フェノール性水酸基由来の酸素原子との間でアセタール型の結合を形成するもの、例えば、テトラヒドロ-2-ピラニル、テトラヒドロ-2-フリル又は1-エトキシエチルが酸素原子に結合する構造のものが注目されているが、この樹脂を用いても、解像度に限界があった。

【0004】また、フォトリソグラフィーによるパターン形成においては、一般に、露光量の振れに伴って、レジストパターンのできあがり寸法も振れやすく、露光余裕度(露光マージンともいう)が小さい。このように、従来から知られているレジスト組成では、解像度、感度、露光余裕度などに限界があった。さらに、集積回路の製作には、フォトリソグラフィーにより形成されたレジストパターンをマスクとしたドライエッチングが行われることから、そこに用いるレジストには、耐熱性やドライエッチング耐性も要求される。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、感度、解像度、耐熱性、残膜率、塗布性、露光余裕度、ドライエッチング耐性などの諸性能に優れ、特に解像度及び露光余裕度が一層改良された化学増幅型ポジ型レジスト組成物を提供することにある。

【0006】本発明者らは、かかる目的を達成すべく鋭意研究を行った結果、化学増幅型ポジ型レジストの樹脂成分として、ヒドロキシスチレン/メタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル系の共重合体を用いることにより、優れた性能が得られることを見出し、本発明を



完成した。

【0007】

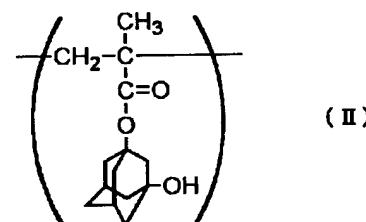
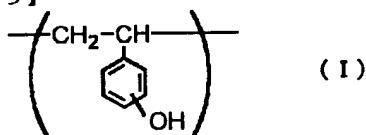
【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、ヒドロキシスチレンの重合単位、メタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位及び酸に不安定な基を持つ重合単位を有し、それ自身はアルカリに不溶又は難溶であるが、上記酸に不安定な基が酸の作用により解裂した後はアルカリに可溶となる樹脂、並びに酸発生剤を含有する化学增幅型ポジ型レジスト組成物を提供するものである。

10

【0008】

【発明の実施の形態】本発明のレジスト組成物において主体となる樹脂成分は、それ自体ではアルカリに対して不溶性又は難溶性であるが、酸の作用により化学変化を起こしてアルカリ可溶性となるものであって、ヒドロキシスチレンの重合単位及びメタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位の2種類を必須に有する。これらの重合単位はそれぞれ、スチレン部分の二重結合及びメタクリル酸部分の二重結合が開いて形成されるものであって、具体的には、各々次式(I)及び(I-1)で表すことができる。

【0009】



【0010】式(I)で示されるヒドロキシスチレン単位において、水酸基とビニル基との位置関係は特に限定されないが、p-ヒドロキシスチレンであるのが一般的である。

【0011】またこの樹脂は、それ自体ではアルカリに対して不溶性又は難溶性であるが、酸の作用により化学変化を起こしてアルカリ可溶性となるために、酸に不安定な基を持つ重合単位を有する。酸に不安定な基は通常、水酸基やカルボキシル基などのアルカリ可溶性基を保護した形で、樹脂中に導入されている。アルカリ可溶性基を保護するための、このような酸に不安定な基として、具体的には例えば、tert-ブチル、tert-ブロキカルボニル、次式(III)

【0012】

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

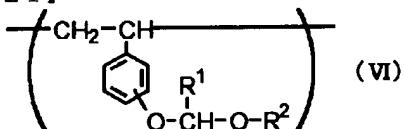
20

20

2

基などが挙げられるが、なかでも、前記式(III)で示されるアセタール系の基が好ましい。この好ましい態様は、重合単位としては次式(VI)で表すことができる。

【0021】

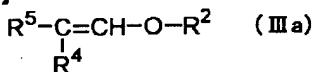


【0022】式中、R¹及びR²は先に式(III)で定義したとおりである。なかでも好ましいものとして、式(I)II)又は式(VI)中のR¹が炭素数1~4のアルキルであり、R²が炭素数1~6のアルキル又は炭素数5~7のシクロアルキルである場合が挙げられる。

【0023】ヒドロキシスチレンの重合単位、メタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位及び上記の如き酸に不安定な基を持つ重合単位を有する樹脂は、例えば、以下のようにして製造することができる。まず、酸に不安定な基がtert-ブチルであって、それがヒドロキシスチレンの水酸基に置換する場合は、tert-ブトキシスチレンとメタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルを常法により共重合させた後、適度に加水分解してtert-ブトキシ基の一部を水酸基に変えることにより、製造できる。また、酸に不安定な基がtert-ブトキシカルボニルであって、それがヒドロキシスチレンの水酸基に置換する場合は、ヒドロキシスチレンとメタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルの共重合体に、二炭酸ジ-tert-ブチルを反応させることにより、製造できる。

【0024】次に、酸に不安定な基が前記式(III)で示されるアセタール系の基であって、それがヒドロキシスチレンの水酸基に置換する場合は、ヒドロキシスチレンとメタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルの共重合体に、次式(IIIa)

【0025】



【0026】(式中、R²は先に定義したとおりであり、R⁴及びR⁵は互いに独立に、水素若しくはアルキルを表すが、両者の合計炭素数は0~3であるか、又はR⁵が水素であり、R²とR⁴が一緒にになってトリメチレン鎖又はテトラメチレン鎖を形成する)で示される不飽和エーテル化合物を反応させることにより、製造できる。

【0027】一方、酸に不安定な基が、tert-ブチル、式(III)で示されるアセタール系の基、式(IV)で示される2-アルキル-2-アダマンチルなどであって、それがカルボキシル基に置換する場合は、通常、これらの基でカルボン酸エステルを形成している不飽和化合物

10

6

を、ヒドロキシスチレン及びメタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルとともに共重合させることにより、製造できる。酸に不安定な基でカルボン酸エステルを形成する不飽和化合物としては、アクリル酸エステルやメタクリル酸エステルのような不飽和脂肪族カルボン酸エステル、ノルボルネンカルボン酸エステル、トリシクロデセンカルボン酸エステル、テトラシクロデセンカルボン酸エステルのような、不飽和脂環式カルボン酸エステルなどが挙げられる。

【0028】ヒドロキシスチレン又はtert-ブトキシスチレンとメタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル、場合によりさらに、酸に不安定な基を持つモノマー及び/又はその他のモノマーを用いた共重合は、常法に従って行うことができる。例えば、適当な溶媒中に原料モノマーを溶解し、そこに重合開始剤を加えて重合を開始させ、加熱下又は除熱下に反応を継続させる方法が採用できる。反応溶媒としては、メタノール、エタノール、2-ブロバノール、tert-ブタノールのようなアルコール類、ベンゼン、トルエン、キシレンのような芳香族炭化水素類、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサンのようなエーテル類などが使用できる。また重合開始剤としては、2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)、ジメチル2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)のようなアゾ化合物、過酸化ベンゾイル、過酸化tert-ブチルのような過酸化物、過酸化水素/第一鉄塩、過酸化ベンゾイル/ジメチルアニリンのようなレドックス系開始剤、ブチルリチウム、トリエチルアルミニウムのような金属アルキル化物などが使用できる。

【0029】原料モノマーにtert-ブトキシスチレンを用いた場合は、共重合体を親水性の溶媒に溶解し、酸性下で加熱することにより、共重合体中のtert-ブトキシ基を加水分解して水酸基に変え、ヒドロキシスチレン/メタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル系の共重合体とすることができます。また、ヒドロキシスチレン/メタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル系共重合体に、酸に不安定な基を導入する場合は、通常の保護基導入反応に準じた操作を行えばよい。例えば、前記式(III)で示されるアセタール系の基を導入する場合は、原料共重合体を溶媒に溶解させ、酸性触媒の存在下で、前記式(IIIa)で示される不飽和エーテル化合物を反応させることにより、共重合体中の水酸基の一部を前記式(III)で示されるアセタール系の基に変えることができる。この反応における酸性触媒としては、塩酸及び硫酸のような無機酸類、p-トルエンスルホン酸及びカンファースルホン酸のような有機酸類などが用いられる。

【0030】本発明のポジ型レジスト組成物を構成する樹脂成分は、以上説明したような、ヒドロキシスチレンの重合単位、メタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位及び酸に不安定な基を持つ重合単位を有することが必須であるが、他の重合単位、例えば、ス

40

50

7

チレン、アクリロニトリル、メチルメタクリレート、メチルアクリレートなどの各重合単位を含んでいてもよい。さらには、透明性を向上させるため、部分的に水素添加されており、アルカリに可溶な範囲において、フェノール核にアルキル基やアルコキシ基などが導入されておりしてもよい。ただし、ヒドロキシスチレンの重合単位及びメタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位は合計で、樹脂全体のうち50モル%以上を占めるようにするのが有利である。両重合単位の割合は、ヒドロキシスチレン単位：メタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル単位のモル比で、通常99:1～80:20の範囲、好ましくは95:5～85:15の範囲である。また、酸に不安定な基を持つ重合単位は、通常50モル%以下であり、好ましくは10モル%以上、また45モル%以下である。

【0031】なお、ヒドロキシスチレン／メタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルの共重合体に、酸不安定基を導入するための化合物、例えば、二炭酸ジ-tert-ブチルや前記式(IIIa)で示される不飽和エーテル化合物を反応させた場合、ヒドロキシスチレン単位の水酸基とともに、メタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル単位の水酸基にも保護基が導入されうる。このようなメタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルの水酸基が酸に不安定な基で保護された単位が存在する場合は、それも、酸に不安定な基を持つ重合単位に含めて考えるのが合理的である。

【0032】次に、ポジ型レジスト組成物のもう一つの成分である酸発生剤は、その物質自体に、又はその物質を含むレジスト組成物に、光や電子線などの放射線を作用させることにより、その物質が分解して酸を発生するものである。酸発生剤から発生する酸が前記樹脂に作用して、その樹脂中に存在する酸に不安定な基を解離させることになる。このような酸発生剤には、例えば、オニウム塩化合物、s-トリアジン系の有機ハロゲン化合物、スルホン化合物、スルホネート化合物などが含まれる。具体的には、次のような化合物を挙げることができる。

【0033】ジフェニルヨードニウム トリフルオロメタンスルホネート、4-メトキシフェニルフェニルヨードニウム ヘキサフルオロアンチモネート、4-メトキシフェニルフェニルヨードニウム トリフルオロメタンスルホネート、ビス(4-*tert*-ブチルフェニル)ヨードニウム テトラフルオロボレート、ビス(4-*tert*-ブチルフェニル)ヨードニウム ヘキサフルオロホスフェート、ビス(4-*tert*-ブチルフェニル)ヨードニウム ヘキサフルオロアンチモネート、ビス(4-*tert*-ブチルフェニル)ヨードニウム トリフルオロメタンスルホネート、

【0034】トリフェニルスルホニウム ヘキサフルオロホスフェート、トリフェニルスルホニウム ヘキサフ

10

20

30

40

50

オロアンチモネート、トリフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム パーフルオロブタンスルホネート、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム パーフルオロオクタンスルホネート、4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウム ヘキサフルオロメタンスルホネート、p-トルジフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、2, 4, 6-トリメチルフェニルジフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、4-tert-ブチルフェニルジフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、4-フェニルチオフェニルジフェニルスルホニウム ヘキサフルオロホスフェート、4-フェニルチオフェニルジフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、1-(2-ナフトイルメチル)チオラニウム ヘキサフルオロアンチモネート、1-(2-ナフトイルメチル)チオラニウム トリフルオロメタンスルホネート、4-ヒドロキシ-1-ナフチルジメチルスルホニウム 4-ヒドロキシ-1-ナフチルジメチルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、
【0035】2-メチル-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2, 4, 6-トリス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-フェニル-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(4-クロロフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(4-メトキシフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(4-メトキシ-1-ナフチル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(3, 4, 5-トリメトキシスチリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(2, 4-ジメトキシスチリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(4-ブロキシスチリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(4-ベンチルオキシスチリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(4-ベンゾイル-1-フェニルメチル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、
【0036】1-ベンゾイル-1-フェニルメチル p-トルエンスルホネート(通称ベンゾイントレークト)、2-ベンゾイル-2-ヒドロキシ-2-フェニル

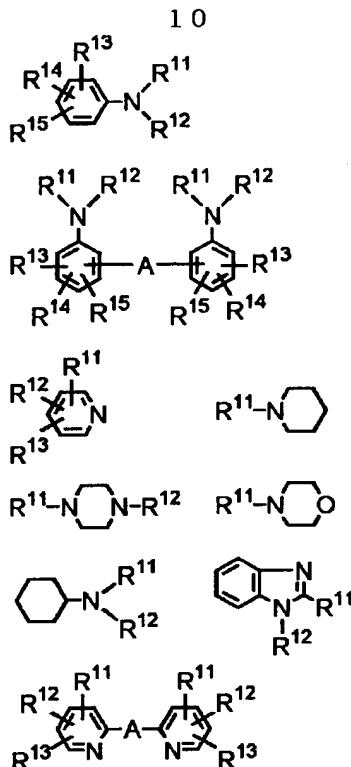
エチル p-トルエンスルホネート（通称 α -メチロールベンゾイントシレート）、1, 2, 3-ベンゼントリイル トリスメタンスルホネート、2, 6-ジニトロベンジル p-トルエンスルホネート、2-ニトロベンジル p-トルエンスルホネート、4-ニトロベンジル p-トルエンスルホネート、

【0037】ジフェニル ジスルホン、ジ-p-トリルジスルホン、ビス(フェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(4-クロロフェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(p-トリルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(4-tert-ブチルフェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(2, 4-キシリルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、(ベンゾイル)(フェニルスルホニル)ジアゾメタン、

【0038】N-(フェニルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)フタルイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ナフタルイミド、N-(10-カンファースルホニルオキシ)ナフタルイミドなど。

【0039】また、一般に化学增幅型のポジ型レジストにおいては、有機塩基化合物をクエンチャーとして添加することにより、露光後の引き置きに伴う酸の失活による性能劣化を改良できることが知られており、本発明においても、有機塩基化合物、特に含窒素塩基性有機化合物をクエンチャーとして配合するのが好ましい。このような含窒素塩基性有機化合物の具体的な例としては、以下の各式で示されるアミン類を挙げることができる。

【0040】



【0041】式中、R¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁴及びR¹⁵は互いに独立に、水素、水酸基で置換されてもよいアルキル、シクロアルキル、アリール又はアルコキシを表し、Aはアルキレン、カルボニル又はイミノを表す。ここで、R¹¹～R¹⁵で表されるアルキル及びアルコキシは、炭素数1～6程度であることができ、シクロアルキルは、炭素数5～10程度であることができ、そしてアリールは、炭素数6～10程度であることができる。また、Aで表されるアルキレンは、炭素数1～6程度であることができ、直鎖でも分岐していてもよい。また、本出願人の先の出願に係る特願平9-208864号で開示した、ヒンダードビペリジン骨格を有するヒンダードアミン化合物をクエンチャーとすることもできる。

【0042】本発明のレジスト組成物は、その中の全固体分量を基準に、樹脂成分を80～99.8重量%、酸発生剤を0.1～20重量%の範囲で含有するのが好ましい。クエンチャーとしての含窒素塩基性有機化合物を含有させる場合は、同じくレジスト組成物中の全固体分量を基準に、10重量%以下の範囲で用いるのが好ましい。この組成物はまた、必要に応じて、増感剤、溶解抑制剤、他の樹脂、界面活性剤、安定剤、染料など、各種の添加物を少量含有することもできる。

【0043】このレジスト組成物は通常、上記の各成分が溶剤に溶解された状態でレジスト液とされ、シリコンウェハーなどの基体上に、常法によりスピンドルティングなどの方法で塗布される。ここで用いる溶剤は、各成分を溶解し、適当な乾燥速度を有し、溶剤が蒸発した後に均一で平滑な塗膜を与えるものであればよく、この分

野で通常用いられているものであることができる。例えば、エチルセロソルブアセテート、メチルセロソルブアセテート及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートのようなグリコールエーテルエステル類、乳酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル及びビルビン酸エチルのようなエステル類、アセトン、メチルイソブチルケトン、2-ヘアノン及びシクロヘキサンのケトン類、γ-ブチロラクトンのような環状エステル類、3-メトキシ-1-ブタノールのようなアルコール類などが挙げられる。これらの溶剤は、それぞれ単独で、又は2種以上組み合わせて用いることができる。

【0044】基体上に塗布され、乾燥されたレジスト膜には、バターニングのための露光処理が施され、次いで脱保護基反応を促進するための加熱処理(PEB)を行った後、アルカリ現像液で現像される。ここで用いるアルカリ現像液は、この分野で用いられる各種のアルカリ性水溶液であることができるが、一般には、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドや(2-ヒドロキシエチル)トリメチルアンモニウムヒドロキシド(通称コリン)の水溶液が用いられることが多い。

【0045】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によってなんら限定されるものではない。例中、含有量ないし使用量を表す%及び部は、特記ないかぎり重量基準である。また、重量平均分子量(M_w)及び多分散度(M_w/M_n)は、ポリスチレンを標準品として、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定した値である。

【0046】合成例1：ヒドロキシスチレン/メタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル共重合体の部分1-エトキシエチル化物の製造

(1) tert-ブロキシスチレン/メタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル共重合体の製造
500mlの四つ口フラスコに4-tert-ブロキシスチレン120g(0.68モル)、メタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル16.74g(0.08モル)、及び2-プロパノール273.49gを入れ、窒素雰囲気下に75℃まで加熱した。別途、ジメチル2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)10.45gを2-プロパノール27.35gに溶解した溶液を用意し、これを前記の75℃に保持されたモノマー溶液に30分かけて滴下した。そのまま23時間攪拌を続けた後、さらに昇温して8時間還流した。室温に冷却した後、メタノール2,688.2gとイオン交換水1,344.1gの混合液を攪拌しながら、そこへ上記の反応マスを加えた。そのまま3時間攪拌した後、沪過して白色固体を得た。これを減圧乾燥して、4-tert-ブロキシスチレンとメタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルの共重合体134.6gを得た。

【0047】(2) ヒドロキシスチレン/メタクリル酸3

10

20

30

40

-ヒドロキシ-1-アダマンチル共重合体の製造

1リットルの四つ口フラスコに、上記(1)で得た4-tert-ブロキシスチレンとメタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルの共重合体120g及び2-プロパノール360gを加えて溶解し、75℃に昇温した。この溶液に、3.6%塩酸20.77gと2-プロパノール20.77gの混合溶液を滴下した。引き続き同温度で3時間還流して加水分解した後、室温に冷却した。この反応マスをアセトン120gとイオン交換水1,200gの混合溶液に加えて、析出した固体を沪取した。この固体を300gのアセトンに溶解し、この溶液を3,600gのイオン交換水に加えて析出した固体を沪取し、アセトンへの溶解からイオン交換水への添加による析出固体の沪取までの操作を合計2回繰り返した。こうして得られた固体を減圧乾燥することにより、先の共重合体におけるtert-ブロキシ基が加水分解で水酸基になった形の、4-ヒドロキシスチレンとメタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルの共重合体86.7gを得た。この共重合体の重量平均分子量は9,800、多分散度は2.19であった。また、¹³C-NMRの結果から、4-ヒドロキシスチレンの重合単位とメタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位のモル比率は90.1:9.9であった。

【0048】(3) ヒドロキシスチレン/メタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル共重合体の部分1-エトキシエチル化

1リットルのナス型フラスコに、上記(2)で得た4-ヒドロキシスチレンとメタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルの共重合体35g(4-ヒドロキシスチレン単位0.24モルとメタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル単位0.03モルからなる)及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート720gを入れて溶解した。この溶液を、温度60℃、圧力10Torr以下の条件で、蒸留後の溶液量が249.03gとなるまで減圧蒸留して、共沸脱水した。次に、窒素置換された500mlの四つ口フラスコにこの溶液を移し、P-トルエンスルホン酸一水和物4g(0.02ミリモル)を加えた後、エチルビニルエーテル8.18g(0.11モル)を滴下し、さらに25℃で3時間反応させた。この反応溶液にイオン交換水60mlを加えて攪拌し、静置後、有機層部分を取り出した。さらに、イオン交換水60mlを加えての攪拌及び分液を5回繰り返した後、有機層を減圧蒸留し、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートで共沸させて脱水した。得られた樹脂溶液の固体分濃度は29.7%であり、また、この樹脂を¹H-NMRで分析したところ、1-エトキシエトキシ基に相当するピークが明瞭に観察され、ベンゼン環の数に対する1-エトキシエトキシ基の数の割合は40.8%であった。したがってこの樹脂は、4-ヒドロキシスチレンとメタクリル酸3-ヒドロキシ-1-

ドロキシスチレンとメタクリル酸3-ヒドロキシ-1-

13

アダマンチルの共重合体における水酸基が部分的に1-エトキシエチルエーテル化されたものである。この樹脂を樹脂Aとする。

【0049】合成例2：ヒドロキシスチレン/メタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル共重合体の別の部分1-エトキシエチル化物の製造

合成例1の(3)の操作を繰り返すが、4-ヒドロキシスチレンとメタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルの共重合体をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに溶解した溶液を減圧蒸留した後の溶液量が178.63gとなるようにし、エチルビニルエーテルの仕込み量を4.27g(0.06モル)とした。得られた樹脂溶液は固体分濃度21.5%であり、また、この樹脂を¹H-NMRで分析したところ、ベンゼン環の数に対する1-エトキシエトキシ基の数の割合は15.0%であった。この樹脂を樹脂Bとする。

【0050】合成例3：ポリヒドロキシスチレンの部分1-エトキシエチル化物の製造

1リットルのナス型フラスコに、日本曹達(株)製のポリ(p-ヒドロキシスチレン)(商品名“VP-15000”)40g(p-ヒドロキシスチレン単位として33.3ミリモル)及びp-トルエンスルホン酸一水和物47mg(0.25ミリモル)を入れ、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート720gに溶解した。この溶液を、温度60℃、圧力1.0Torr以下の条件で減圧蒸留し、共沸脱水した。蒸留後の溶液は、337gであった。塩素置換された500mlの四つ口フラスコにこの溶液を移し、そこにエチルビニルエーテル12.0g(16.6ミリモル)を滴下した後、25℃で5時間反応させた。この反応溶液に、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート62.3g及びメチルイソブチルケトン320gを加え、さらにイオン交換水240mlを加えて攪拌した。その後静置し、有機層部分を取り出した。この有機層に再度240mlのイオン交換水を加え、攪拌後静置し、分液することにより洗浄した。イオン交換水による洗浄及び分液をもう一度行った後、有機層を取り出して減圧蒸留することにより、水分及びメチルイソブチルケトンをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートで共沸させて除去し、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液とした。得られた液体は、ポリ(p-ヒドロキシスチレン)の水酸基が部分的に1-エトキシエチルエーテル化された樹脂の溶液であり、この樹脂を¹H-NMRで分析したところ、水酸基の40%が1-エトキシエチルエーテル化さ

14

*れていた。この樹脂を樹脂Cとする。

【0051】実施例及び比較例

実施例1では樹脂Aを用い、実施例2では樹脂Aと樹脂Bを固体分換算で1:1に混合した樹脂を用い、比較例では樹脂Cを用いた。これらの樹脂を、それぞれ以下の組成で酸発生剤、クエンチャー及び溶剤と混合して溶解し、さらに孔径0.2μmのフッ素樹脂製フィルターで沪過してレジスト液を調製した。

【0052】

10 樹脂(固型分) 10部
酸発生剤: ピス(シロキシルホルム)ジアツマン 0.4部
〔みどり化学(株)製の“DAM-301”〕
クエンチャー: ジシロキシル好利ミン 0.015部
溶剤: プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 50部。
・溶剂量は、樹脂溶液からの持ち込み分を含む。

【0053】ヘキサメチルジシラザン(HMDS)で処理したシリコンウェハーに、上の各レジスト液をスピンドルし、次に90℃、60秒の条件で、ダイレクトホットプレート上にてアリベークを行って、厚さ0.72μmのレジスト膜を形成させた。こうしてレジスト膜を形成したウェハーに、Krfエキシマステッパー〔(株)ニコン製の“NSR 2205EX12B”、NA=0.55〕を用い、種々の形状及び寸法のマスクを介して露光した。次に、ホットプレート上にて、100℃、60秒の条件でPEBを行い、さらに、2.38%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液でパドル現像を行った。現像後のパターンを走査型電子顕微鏡で観察し、以下のようにして、感度、露光余裕度及び解像度を調べ、結果を表1に示した。

【0054】膜抜け感度: 1mm角のオープンフィールドが膜抜けするのに必要な最少露光量で表示した。これをEthとする。

【0055】実効感度: 0.25μmのラインアンドスペースパターンが1:1となる露光量で表示した。これをEoとする。

【0056】露光余裕度: Eo/Ethの値で示した。この値が大きいほど、レジストが膜抜けする露光量から標準的な露光量までの範囲が大きいことになり、レジストの抜け不良が起こりにくく、露光量が多少ばらついてもほぼ一定のパターン寸法を与えることが、したがって露光余裕度に優れることを意味する。

【0057】解像度: 実効感度の露光量で分離するラインアンドスペースパターンの最小寸法で表示した。

【0058】

【表1】

例 No.	樹脂	感度		露光余裕度	解像度
		(mJ/cm ²)	Eth		
実施例1 A		15	41	2.7	0.16

15					
〃 2	A/B=1/1(重量比)	14	29	2.1	0.20
比較例	C	15	29	1.9	0.22

【0059】

【発明の効果】本発明によりポリ(ヒドロキシスチレン)/メタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル)系の樹脂を使用したレジスト組成物は、露光余裕度及び解像度が改良される。また、感度、耐熱性、残膜率、塗布*

*性、ドライエッティング耐性などの諸性能も良好に保つことができる。したがって、この組成物を用いることにより、微細なレジストパターンを精度よく形成することができる。